

Über Guthrie's Kryohydrate.

Von Heinrich Offer.

(Mit 1 Holzschnitt.)

Professor F. Guthrie gelangte bei seinen Versuchen über die Gefrierpunkte verschiedener Salzlösungen zur Entdeckung eigenthümlicher Erstarrungsproducte, die er mit dem Namen Kryohydrate bezeichnete.

Im Allgemeinen wird bekanntlich aus einer Salzlösung durch Abkühlung entweder reines Salz ausgefällt, oder es krystallisiert reines Eis aus derselben, je nachdem eben der Salzgehalt der Lösung ein grösserer oder geringerer ist.

Guthrie fand nun, dass es für jede Salzlösung eine bestimmte Concentration gibt, bei welcher durch Abkühlung ein eigenartiger Körper von der Zusammensetzung dieser Salzlösung gebildet wird, und zwar unter Beibehaltung derselben Temperatur, bei welcher die Bildung dieses Körpers begann.

Fortgesetzte Wärmeentziehung vermag eine Temperaturniedrigung nicht zu erzeugen, ehe vor nicht die ganze Flüssigkeit erstarrt ist.

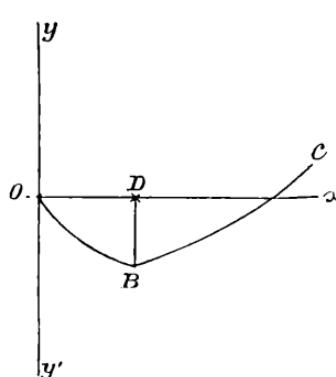
Ferner findet das Schmelzen dieses so gebildeten Körpers bei constanter Temperatur statt.

Nehmen wir nun eine Salzlösung von grösserer oder geringerer Concentration, so krystallisiert bei Wärmeentziehung zunächst entweder Salz oder Eis heraus, während gleichzeitig die Temperatur sinkt, und zwar so lange, bis diese gewisse Concentration erreicht ist. Von da ab beginnt unter constanter Temperatur die Bildung dieses eigenthümlichen Körpers, welchen Guthrie, da ihm ein fester Gefrier- und Schmelzpunkt eigen und weil dessen Zusammensetzung eine ganz constante ist, für eine chemische Verbindung von Salz und Eis erklärte und Kryohydrat des betreffenden Salzes nannte.

In einem Vortrage über „Solid Water“ sagte Guthrie: „Mir ist es gelungen zu beweisen, dass alle Salze, welche im Wasser löslich sind, sich damit in bestimmten Gewichtsverhältnissen verbinden und feste krystallinische Körper bilden können. Ich zweifle nicht, dass die Zahl der bestimmten Zusammensetzungen (Verbindungen) dadurch wenigstens verdoppelt worden ist.“

Wenn nun auch die erwähnten Eigenschaften der Kryohydrate die Ansicht Guthrie's über die Natur derselben für einigermassen berechtigt erscheinen lassen, so lässt sich andererseits doch auch unter der Annahme, dass die Kryohydrate unter eigenthümlichen Verhältnissen entstandene Gemenge von Salz und Eis seien, die Nothwendigkeit der von Guthrie beobachteten Eigenschaften derselben nachweisen, wie Professor Pfaundler auf der Naturforscherversammlung in München vom Jahre 1877 darlegte.¹

Dies ergibt sich aus folgender Überlegung:²



Es sei in beistehender Figur *OB* die Gefriercurve, *BC* die Sättigungscurve irgend eines Salzes, wobei als Abscissen die Gewichtstheile Salz auf 100 Theile Wasser, als Ordinaten die Temperaturen aufgetragen seien, bei denen die Lösung beim Abkühlen zu gefrieren, respective zu krystallisiren beginnt.

Die beiden Curven schneiden sich in *B*, dessen Abscisse *OD* mit π , dessen Ordinate *DB* mit ϑ bezeichnet werde.

Die diesem Punkte *B* entsprechende Salzlösung trennt alle übrigen Lösungen in zwei Gruppen.

Aus einer Lösung nämlich, deren Gehalt durch eine kleinere als die zu *B* gehörige Abscisse angegeben wird, scheidet sich bei Abkühlung Eis aus und zwar nach dem durch die Gefriercurve dargestellten Gesetze.

Die Lösung wird dadurch immer concentrirter und nähert sich ihrem Gehalte nach immer mehr der durch den Punkt *B*

¹ Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1877, Seite 77.

² Man sehe: Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik und Meteorologie VIII. Aufl. bearbeitet von Dr. Pfaundler, II. Bd., II. Abth. I. Lieferung.

repräsentirten Lösung, während auch die Gefriertemperatur der zu **B** gehörigen (ϑ) immer näher kommt.

Analog ist der Vorgang bei einer concentrirteren Lösung. Auch der Gehalt dieser Lösung wird bei fortgesetzter Abkühlung dem Gehalte π der Grenzlösung immer näher kommen, unter gleichzeitiger Annäherung der betreffenden Sättigungstemperatur an ϑ .

Wir werden also in beiden Fällen endlich die Grenzlösung selbst erreichen.

Was geschieht nun, wenn wir diese Grenzlösung vom Gehalte π abkühlen?

Aus dem System der zwei Curven ergibt sich, dass bei einer höheren als der Temperatur ϑ eine Ausscheidung nicht erfolgen kann. Hat aber die Lösung die Temperatur ϑ erreicht, so muss bei weiterer Wärmeentziehung sowohl Eis, als auch Salz abgeschieden werden.

Würde nämlich Eis allein abgeschieden, so würde dadurch die Lösung gesättigter, also dieselbe für die bestehende Temperatur übersättigt.

Würde aber Salz allein ausfallen, so würde die Lösung eine unterkühlte. Da wir nun stets voraussetzen, dass eine Unterkühlung respective Übersättigung vermieden werde, so kann keiner der beiden Fälle stattfinden. Es wird vielmehr ein gleichzeitiges oder besser gesagt, ein continuirlich abwechselndes Ausscheiden von Salz und Eis erfolgen müssen — und zwar genau in demselben Verhältnisse, in dem Salz und Wasser in der Grenzlösung enthalten sind. Der Gehalt der noch nicht erstarren Lösung kann sich ja nie weit von dem der Grenzlösung entfernen.

Das Resultat der Abkühlung einer Salzlösung von angegebenem Gehalte — das Kryohydrat Guthrie's — ist also nach dieser Darstellung ein inniges Gemenge von Salz und Eis von ganz konstanter Zusammensetzung.

Dass die Bildung dieses Kryohydrates auch bei ganz konstanter Temperatur stattfinden muss, ist natürlich, da ja eine Abkühlung der Salzlösung unter die Temperatur ϑ nicht erfolgen kann. Ebenso muss natürlich auch die Verflüssigung des Kryohydrates bei derselben constanten Temperatur ϑ stattfinden.

In dem System der beiden Curven charakterisiren sich diese Verhältnisse dadurch, dass eben der Schnittpunkt **B** beiden Curven

angehört. Die zu *B* gehörige Abscisse gibt uns die Zusammensetzung, die Ordinate die Erstarrungstemperatur des Kryohydrates.

Bei den Lösungen einiger Salze gestaltet sich der Verlauf etwas complicirter, indem sich intermediäre Hydrate bilden, so z. B. bei KCl, NaCl u. s. f.

Bei den Kryohydraten dieser Salze dürften wohl Eis und diese intermediären Hydrate als Bestandtheile aufzufassen sein.

Wenn nun aus dieser Darstellung hervorgeht, dass die Kryohydrate deshalb, weil sie Eigenschaften besitzen, die sonst nur chemischen Verbindungen zukommen, durchaus nicht selbst chemische Verbindungen zu sein brauchen, so erscheint diese Annahme dadurch geradezu als sehr unwahrscheinlich, dass die Kryohydrate einem Gesetze nicht folgen, das für chemische Verbindungen charakteristisch ist.

Das Gesetz der stöchiometrischen Zusammensetzung gilt dem Chemiker als ein wohlbegündetes Merkmal einer chemischen Verbindung und geradezu als massgebend für die Entscheidung der Frage, ob chemische Verbindung, ob Gemenge.

Betrachten wir nun die Mengenverhältnisse, nach denen sich Wasser (Eis) und Salz zur Bildung der Kryohydrate verbinden müssten, so finden wir solche Widersprüche gegen obiges Gesetz dass wir veranlasst werden, die Richtigkeit der Ansicht Guthrie's sehr in Zweifel zu ziehen.

Wenn wir beispielsweise sehen,¹ dass im Kryohydrat von NH_4Cl 12·4 Moleküle Wasser, im Kryohydrat von KCl 16·61, von Na_2CO_3 92·75, von K_2SO_4 114·2, von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ 165·6 Moleküle Wasser mit je einem Molekül Salz verbunden sein müssten, so reichen wohl diese Zahlen vollständig hin, die Unwahrscheinlichkeit der Annahme Guthrie's darzuthun.

Wir kommen also durch die vorausgeschickten theoretischen Erörterungen zum Schlusse, dass die Kryohydrate mit gröserer Wahrscheinlichkeit als mechanische Gemenge denn als chemische Verbindungen aufzufassen seien.

Es schien nun nicht überflüssig, auch auf experimentellem Wege die Entscheidung der Frage nach der Natur der Kryo-

¹ Pogg. Ann. Beibl. I.

gleichsam das Gerippe des Kryohydratgemenges repräsentirend.

Unter der Annahme aber, dass das Kryohydrat eine chemische Verbindung sei, lässt sich diese Art einer partiellen Lösung wohl nur in sehr gezwungener Weise erklären; denn in diesem Falle vermögen wir keinen Grund zu entdecken, warum nach Zerlegung der chemischen Verbindung eine solche Gruppierung des ausgefallenen Salzes vor sich gehen sollte.

Gewissermassen die Umkehrung dieser Versuche gelang dadurch, dass man Kryohydrate in kaltes Wasser gab.

Man möchte erwarten, dass durch Einwirkung des Wassers auf das Kryohydrat dieses einfach als solches gelöst werde. Anstatt dessen war der Vorgang folgender.

Zunächst verwandelte sich die äusserste Schichte des Kryohydrates in durchsichtiges Eis, so dass nach einiger Zeit das noch unversehrte undurchsichtige Kryohydrat ringsum von einer Schale durchsichtigen Eises umgeben war. Diese Eisschale vergrösserte sich auf Kosten des inneren Kryohydratkernes immer mehr, von aussen nach innen vorschreitend, bis endlich das den Kern bildende Kryohydrat gänzlich verschwunden war.

Anstatt des Kryohydrates schwamm nur eine fast gleich grosse gleichgestaltete Eismasse in der Flüssigkeit.

Diese Erscheinung wurde bei allen darauf untersuchten Kryohydraten beobachtet, so bei dem von KClO_3 , KNO_3 und KCl . Im letzten Falle zeigte es sich noch besonders deutlich, dass das Kryohydrat eben durch das Wasser vom Salz befreit werde, indem das wegen des grösseren specifischen Gewichtes zuerst am Boden des Gefässes befindliche Stück nach einiger Zeit — nach genügender Entlastung von Salz — aufzusteigen begann und endlich auf der Flüssigkeit schwamm.

Die Ansicht festhaltend, dass die Kryohydrate Gemenge seien, glaube ich eine Erklärung dieser Erscheinungen in folgender Weise geben zu können.

Während das Salz durch das Wasser aus dem Kryohydratgemenge herausgelöst wird, vermag sich das Eis (der zweite Bestandtheil des Kryohydrates) noch zu erhalten, sowohl vermöge seiner grossen Schmelzwärme, als auch wegen der immerhin tiefen Temperatur (-10° bis -12° C.), mit der das Kryohydrat in das

Wasser gegeben wurde. Auch die bei Lösung des Salzes stattfindende Wärmeentziehung kann in dieser Hinsicht nur günstig einwirken.

Wir betrachten also diese Erscheinung als ein Analogon der früheren.

Nach Guthrie's Hypothese dürfte eine so einfache Erklärung nicht möglich sein.

Weitere Anhaltspunkte zur Entscheidung der uns vorliegenden Frage liessen sich von calorimetrischen Untersuchungen erwarten, wie sich aus folgender Überlegung ergibt.

Gesetzt, es werde eine bestimmte Menge eines Kryohydrates von bestimmter Temperatur in einer gegebenen Wassermenge gelöst und der hiebei erfolgende Temperaturabstieg beobachtet; — und ein zweites Mal löse man eine der früher verwendeten Kryhydratmenge entsprechende Quantität von Eis und Salz von derselben Anfangstemperatur in derselben Wassermenge — so muss jetzt offenbar, falls das Kryhydrat nur ein Gemenge von Salz und Eis ist, eine gleich grosse Temperaturerniedrigung beobachtet werden, wie vorher bei Lösung des Kryohydrates.

Denn dann sind ja die Ursachen, welche einen Temperaturabstieg erzeugen, in beiden Fällen dieselben, indem beiderseits gleiche Mengen Eises zu schmelzen und gleiche Mengen Salzes zu lösen sind.

Ist aber das Kryhydrat eine chemische Verbindung, so sind die Verhältnisse in beiden Fällen ganz andere, die Ursachen einer Wärmeabsorption beiderseits ganz verschiedene.

Auf der einen Seite ist nach entsprechender Temperaturerhöhung das Kryhydrat zu schmelzen und die entstehende Salzlösung mit der genommenen Wassermenge zu mischen.

Auf der anderen Seite ist erstlich das Eis bis zu seinem Schmelzpunkte zu erwärmen und dasselbe zu schmelzen, ferner das Salz zu lösen und die entsprechende Mischung herzustellen. Das Endproduct wird auch hier beiderseits dasselbe sein, — eine verdünnte Salzlösung von demselben Salzgehalte.

Da wir aber von ausdrücklich als verschieden angenommenen Anfangsproducten ausgegangen, einer chemischen Verbindung und den getrennten Bestandtheilen derselben, so müssen zur Bestätigung der Richtigkeit dieser Annahme, verschiedene Temperatur-

hydrate zu versuchen. In dieser Absicht unternahm ich es, mich mit der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Kryohydrate zu befassen.

Wenn man zunächst irgend ein Kryohydrat sich bilden lässt, indem man eine Salzlösung von entsprechendem Salzgehalte in einer Eprouvette oder einem Becherglase durch Umgebung mit Kältemischung von genügend tiefer Temperatur abkühlt, so bemerkt man die Bildung eines undurchsichtigen, opaken Körpers von anscheinend ganz homogener Masse.

Indem sich an der Wandung der Eprouvette zuerst eine Schichte des entstehenden Kryohydrates anlegt, schreitet die Bildung desselben regelmässig von aussen nach innen fort, bis endlich die ganze Flüssigkeit erstarrt ist. Lässt man ein Thermometer mit eingefrieren, so kann man sich von der Constanze der Temperatur während des Erstarrens überzeugen.

Was nun zunächst auffällt, ist der Umstand, dass bei der Bildung der untersuchten Kryohydrate nie eine Entwicklung von deutlichen, reinen Krystallen beobachtet wurde, vielmehr die Salzlösung stets zu einer verworren krystallinischen Masse erstarrte.

Auch als in einem sehr weiten Gefässe eine Krystallisation von innen heraus dadurch eingeleitet wurde, dass in die Flüssigkeit eine weitere Eprouvette mit Kältemischung hineingehängt und diese von Zeit zu Zeit erneuert wurde, gelang es nicht, die Bildung von deutlichen Krystallen zu erzielen; es umzog sich vielmehr die Wandung der Eprouvette, welche die Kältemischung enthielt, stets mit einer undurchsichtigen opaken Schichte von Kryohydrat von der früher erwähnten Beschaffenheit.

Wäre nun wirklich das Kryohydrat eine chemische Verbindung, warum sollte es nicht gelingen, mehr weniger ausgebildete durchsichtige Krystalle zu erhalten, da doch chemische Verbindungen in solcher Form zu erstarren pflegen?

Viel leichter lässt sich diese Thatsache mit der Annahme in Einklang bringen, dass die Kryohydrate innige Gemenge von Salz und Eis seien, indem dann von vornehmerein die Bildung von

durchsichtigen Krystallen oder überhaupt eine deutliche Krystallbildung nicht zu erwarten ist.

Eine mikroskopische Untersuchung der Kryohydrate ergab, wie vorauszusetzen war, keinerlei Auskunft über ihre Constitution. Schon das schnelle Zerfliessen derselben bei gewöhnlicher Temperatur machen sie wenig tauglich, als mikroskopische Objecte zu dienen.

Eine merkwürdige Erscheinung zeigte sich, als Kryhydrat von KClO_3 , KNO_3 , K_2SO_4 und KCl in Alkohol gegeben wurden.

Es war zu erwarten, dass durch Einwirkung des Alkohols das Kryohydrat zerfallen und das Endresultat verdünnter Alkohol und Salz sein werde. Und dies wurde nun auch beobachtet.

Aber die Art und Weise, wie das Zerfallen der Kryhydrat vor sich ging, scheint mir für die Natur derselben charakteristisch zu sein.

Es schien nämlich, als ob das Eis förmlich aus der Kryhydratmasse herausgelöst und dadurch das Salz, da es in Alkohol unlöslich, in Freiheit gesetzt werde.

Denn besonders bei ersten drei Kryhydraten, die weniger salzhältig sind, bemerkte ich, dass nach einiger Zeit ein Kern noch unversehrten Kryhydrates von einer flaumartigen Hülle sehr fein zertheilten Salzes umgeben war. Nach und nach wurde immer mehr Kryohydrat zerfällt, die Hülle fein zertheilten Salzes wurde immer grösser und es blieb endlich ein förmliches Skelet aus unlösbarem Salze zurück.

Auch bei dem salzreicherem Kryohydrat von KCl war die Erscheinung ganz analog; nur ging die Zerfällung des Kryhydrates viel rascher vor sich — wohl auch wegen des niedrigeren Verflüssigungspunktes (-10°C).

Bei KNO_3 stiegen flockige Massen fein zertheilten Salzes, die sich von der Hauptmenge losgetrennt hatten, an die Oberfläche der Flüssigkeit, offenbar aufgetrieben durch die grosse Menge der anhaftenden Luftbläschen.

Wenn wir die Kryhydrat als Gemenge von Eis und Salz betrachten, so lassen sich diese Erscheinungen sehr einfach erklären. Es wird dann eben das Eis aus dem Gemenge durch den Alkohol herausgelöst und unlösliches Salz bleibt (annähernd) in derselben Lage zurück, in der es sich im Kryohydrat befindet,

änderungen in dem einen und anderen Falle beobachtet werden. Jede chemische Verbindung repräsentirt ja gegenüber ihren Bestandtheilen ein Plus oder Minus von Energie, was bei unseren Versuchen eben durch eine Verschiedenheit der Wärmeabsorption zum Ausdrucke gelangen müsste.

Die diesbezüglichen Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt.

Zwei halbeylindrische Gefässer aus Messingblech von möglichst gleichem Gewichte, deren jedes durch eine Querwand in zwei Abtheilungen getheilt war, dienten dazu, um einerseits die Kryohydratlösung, andererseits Salz und Wasser (getrennt) aufzunehmen. An jedem Gefäss war als Stiel ein Messingdraht befestiget, der oben zu einem Häckchen umgebogen war.

Diese Gefässer passten, in geeigneter Weise zusammengestellt, in ein cylindrisches Gefäss aus Weissblech, das durch einen überschiebbaren Deckel geschlossen werden konnte.

Hatte man nun die Messinggefässer gefüllt — das eine mit Kryohydratlösung, das andere mit entsprechenden Mengen von Salz und Wasser — und sie in das Weissblechgefäß gegeben, so wurde dasselbe in einem geeigneten Gefäss vollständig mit Kältemischung von constanter Temperatur umgeben und vier bis fünf Stunden lang der Einwirkung derselben überlassen.

Man war dann wohl zur Annahme berechtigt, dass dadurch der Inhalt beider Messinggefässer auf dieselbe Temperatur abgekühlt worden sei.

Bei den Versuchen mit KNO_3 , KClO_3 , K_2SO_4 wurde die Kältemischung aus drei Theilen Schnee und einem Theile Kochsalz bereitet, wodurch die Temperatur ziemlich constant auf -21° C . erhalten blieb.

Bei NaCl wurde eine Kältemischung aus Chlorcalcium und Schnee verwendet.

Die Einrichtung des Apparates zur Ausführung der calorimetrischen Versuche war ganz analog derjenigen, die Professor Pfaundler bei seinem Stromcalorimeter getroffen.

Die verwendeten Calorimetergefässer sammt Rührer hatten je den Wasserwerth 6·06.

Die Beobachtung der Temperatur geschah an zwei gleichen unter einander verglichenen Thermometern von Geisler, die in $\frac{1}{10}$ Grade getheilt waren.

An jedem Träger der Rührer war ein Häckchen zum Einhängen der halbzyllindrischen Messinggefässe angebracht, so dass sie mit den Rührern gleichzeitig auf- und abbewegt werden konnten.

Bei Ausführung der Versuche wurden beide Calorimeter mit gleichen Wassermengen gefüllt und unter fortwährendem Umrühren jede halbe Minute (nach dem Schlag einer Signaluhr) die Temperatur abwechselnd an dem einen und anderen Thermometer abgelesen, bis sich eine constante Änderung derselben herausstellte.

Sodann wurde rasch das Weissblechgefäß aus der in bequeme Nähe gestellten Kältemischung herausgezogen, der Deckel abgehoben, die Messinggefässe mit Kryohydrat, respective Salz und Eis herausgenommen und in die Calorimeter eingeführt, indem man sie an den erwähnten Häckchen aufhing. Nun wurde wieder die regelmässige Beobachtung der Temperatur aufgenommen und so lange fortgesetzt, bis die Änderung derselben beiderseits constant wurde.

Die erfolgte Temperaturerniedrigung wurde nach der von Professor Pfaundler beschriebenen Methode Regnault's berechnet.

Die Dauer eines Versuches betrug in der Regel eine halbe Stunde.

Die Resultate der Versuche waren folgende:

I. Versuch mit KNO_3 .

Verwendete Salzmenge	2 · 9375 Grm.
Wasser	. 23 · 3502 „
Kryohydratlösung	26 · 2877 Grm.
Gewicht des Calorimeterwassers.	500 Grm.
Temperaturabstieg auf Seite des Kryhydrates.	5 · 75° C.
” der getrennten Be-	
standtheile	5 · 45° C.

Dabei blieb ungefähr die Hälfte des Salzes ungelöst, also etwa 1 · 4 Grm.

Um die Temperaturerniedrigung berechnen zu können, die durch dessen Lösung erfolgt wäre, wurde ein eigener Versuch gemacht, der ergab, dass bei der angewandten Wassermenge

durch Lösung von 1 Grm. KNO_3 eine Temperaturerniedrigung von $0\cdot18^\circ \text{ C}.$ erfolge.

Also ist der bei den getrennten Bestandtheilen beobachtete Temperaturabstieg um $0\cdot25^{\circ}$ C. zu corrigen.

$$\frac{\text{Corrigirter Abstieg daher } 5 \cdot 70^\circ \text{ C.}}{\text{Also Differenz zwischen beiden Temperaturabstiegen } 0 \cdot 05^\circ \text{ C.}}$$

II. Versuch mit KNO_3 .

Salzmenge	3 · 6465 Grm.
Wasser	28 · 9868 „
Kryohydrat	32 · 6333 Grm.
Gesammtwasserwerth jedes Calorimeters	506 · 06
Temperaturabstieg auf Seite des Kryhydrates der getrennten	6 · 37° C.
„	
Bestandtheile	6 · 06° C.

Es blieben 1·75 Grm. Salz ungelöst. Dem entspricht ein Temperaturabstieg von 0·32° C.

$$\frac{\text{Corrigierter Temperaturabstieg}}{\text{Differenz}} = \frac{6 \cdot 38^\circ \text{ C.}}{0 \cdot 01^\circ \text{ C.}}$$

III. Versuch mit KNO_3 .

Es wurden genommen:

3 · 2709 Grm. Salz
26 · 0770 Wasser,
 29 · 3479 Grm. Kryohydratlösung.

Gesammtwasserwerth jedes Calorimeters	536 · 06
Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates	5 · 59 ° C.
" " der getrennten Bestand-	
theile	. 5 · 56
Differenz	0 · 03 ° C.

Alles Salz wurde gelöst, was dadurch erreicht wurde, dass ich den Boden der zur Aufnahme des Salzes dienenden Gefäßabtheilung siebartig durchlöcherte und mit Filtrirpapier bedeckte. Es wurde dadurch eine freiere Circulation des Wassers in dem Salzgefasse ermöglicht.

IV. Versuch mit KNO_3 .

3 · 7129 Grm. Salz
29 · 5128 Wasser
 33 · 2257 Grm. Kryohydratlösung.

Gesammtwasserwerth jedes Calorimeters	536 · 06
Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates	6 · 26° C.
" der getrennten Bestand-	
theile .	6 · 29
Differenz	0 · 03° C.

I. Versuch mit NaCl.

Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates der getrennten Bestand- theile .	$3 \cdot 81^{\circ} \text{ C.}$
Differenz	$3 \cdot 73$
	$0 \cdot 08^{\circ} \text{ C.}$

II. Versuch mit NaCl.

6·4551 Grm. Salz
20·8560 Wasser
 27·3111 Grm. Kryohydratlösung.

Gesammtwasserwerth jedes Calorimeters bei diesem und den folgenden Versuchen derselbe wie beim vorhergehenden Versuche.

Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates der getrennten Bestand- theile	$4 \cdot 79^{\circ} \text{ C.}$
	$4 \cdot 65^{\circ} \text{ C.}$

Es blieben 3·59 Grm. Salz ungelöst. Ein Versuch ergab, dass unter den hier bestehenden Verhältnissen bei Lösung von 4·316 Grm. NaCl eine Temperaturerniedrigung von 0·19° C. erfolge, also entspricht der Lösung von 1 Grm. Salz ein Temperaturabstieg von 0·044° C.

Die Correction wegen der ungelösten 3·59 Grm. NaCl
beträgt daher

Corrigirter Abstieg auf Seite der getrennten Bestandtheile.

Differenz 0·02° C.

III. Versuch mit NaCl.

$5 \cdot 1089$ Grm. Salz

$16 \cdot 5070$ Wasser

$\underline{21 \cdot 6159}$ Grm. Kryohydratlösung.

Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates der getrennten Bestand-	$3 \cdot 81^{\circ}$ C.
theile	$. \underline{3 \cdot 82}$
Differenz	$0 \cdot 01^{\circ}$ C.

Die Lösung des Salzes geschah vollständig.

I. Versuch mit KClO_3 .

$0 \cdot 9482$ Grm. Salz

$30 \cdot 9303$ Wasser

$\underline{31 \cdot 8785}$ Grm. Kryohydratlösung.

Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates der getrennten Bestand-	$6 \cdot 15^{\circ}$ C.
theile	$. \underline{6 \cdot 14}$
Differenz	$0 \cdot 01^{\circ}$ C.

II. Versuch mit KClO_3 .

$0 \cdot 9063$ Grm. Salz

$29 \cdot 5635$ Wasser

$\underline{30 \cdot 4698}$ Grm. Kryohydratlösung

Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates der getrennten Bestand-	$5 \cdot 94^{\circ}$ C.
theile	$. \underline{5 \cdot 98}$
Differenz	$0 \cdot 04^{\circ}$ C.

Es wurde auch ein Versuch mit K_2SO_4 gemacht, wobei:

$2 \cdot 3470$ Grm. Salz

$27 \cdot 7270$ Wasser

$\underline{30 \cdot 0740}$ Grm. Kryohydratlösung.

genommen wurden.

Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates der getrennten Bestand-	$5 \cdot 68^{\circ}$ C.
theile .	$. \underline{5 \cdot 70}$
Differenz	$0 \cdot 02^{\circ}$ C.

Zur besseren Übersicht der erhaltenen Resultate diene folgende Tabelle:

Name der Salze	KNO ₃				NaCl			KClO ₃		K ₂ SO ₄
	I	II	III	IV	I	II	III	I	II	
Kryohydraten .	5·75	6·37	5·59	6·26	3·81	4·79	3·81	6·15	5·94	5·68
getrennten Bestandtheilen .	5·70	6·38	5·56	6·29	3·73	4·81	3·82	6·14	5·98	5·70
Differenz .	+0·05	-0·01	+0·03	-0·03	+0·08	-0·02	-0·01	+0·01	-0·04	-0·02

Die Differenz wurde als negativ bezeichnet, wenn der Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates kleiner war.

Es bedarf wohl keiner weiteren Untersuchung über die dieser Methode anhaftenden Fehlerquellen, um die Behauptung zu rechtfertigen, dass die beobachteten Differenzen die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler nicht überschreiten.

Es verhalten sich also in calorimetrischer Hinsicht der Kryohydrate so wie mechanische Gemenge aus Salz und Eis, was nach Guthrie's Hypothese im Allgemeinen nicht der Fall sein kann.

Von Wichtigkeit schien auch eine Untersuchung der Kryohydrate bezüglich ihrer spezifischen Gewichte.

Ist nämlich das Kryohydrat ein mechanisches Gemenge, so muss sein Volumen gleich sein der Summe der Volume seiner Bestandtheile, und daher sich dessen specifisches Gewicht (s) nach der Formel berechnen lassen:

$$s = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{s_1} + \frac{p_2}{s_2}},$$

wenn $p_1 : p_2$ das Gewichtsverhältniss ist, indem die zwei Bestandtheile in dem Kryohydrat vorhanden sind, und s_1 und s_2 ihre specifischen Gewichte bedeuten.

Ist aber das Kryohydrat eine chemische Verbindung, so wird im Allgemeinen dessen specifisches Gewicht (respective Volumen) nicht mit demjenigen übereinstimmen, das sich nach der angegebenen Formel berechnet, da ja das Volumen einer chemischen Verbindung in der Regel nicht gleich der Summe der Volumina ihrer Bestandtheile ist.

Die diesbezüglichen Untersuchungen können auf zweierlei Weise stattfinden.

Entweder untersucht man, ob eine Volumänderung eintritt, wenn man aus entsprechenden Mengen von Eis und Salz das Kryohydrat sich bilden lässt; — oder man bestimmt direct die Dichte des Kryohydrates, um zu sehen, ob sie mit der nach obiger Formel berechneten übereinstimmt.

Die Untersuchungen nach ersterem Prinzip wurden nach zwei Methoden vorgenommen.

Nach der ersten Methode wurde eine gewogene Wassermenge in einer Glaskugel mit ziemlich enger Ansatzröhre zum Gefrieren gebracht, dann die der Zusammensetzung des Kryohydrates entsprechende Salzmenge dazugegeben, die ganze Kugel und ein grosser Theil der Röhre mit einer Mischung von Petroleum und etwas Schwefelkohlenstoff gefüllt und in Kältemischung von constanter Temperatur gestellt. Nach drei bis vier Stunden, nachdem man sich überzeugt, dass eine Änderung des Niveau's der Flüssigkeit nicht mehr stattfinde, wurde dasselbe auf geeignete Weise auf eine an der Glasröhre angebrachte Marke eingestellt, die

Kugel aus der Kältemischung entfernt, das Eis zum Schmelzen und das Salz zum Lösen gebracht. Es wurde hiebei die dem Kryohydrat entsprechende Lösung gebildet.

Darauf wurde die Kugel wieder mit Kältemischung umgeben, die auf ganz gleiche Weise, wie die früher verwendete, bereitet wurde.

Die Salzlösung erstarrte zu Kryohydrat und nach entsprechender Zeit nahm das Niveau der Flüssigkeit wieder eine constante Lage ein. War durch Bildung des Kryohydrates eine Volumsänderung nicht eingetreten, so muss sich jetzt das Niveau wieder auf die Marke einstellen.

Nach dieser Methode wurden Versuche mit KNO_3 und KClO_3 gemacht.

Bei Ausführung dieser Versuche ergaben sich mehrfache Schwierigkeiten und Fehlerquellen.

Zunächst bedurfte es der äussersten Vorsicht bei der Abkühlung, um das Zerspringen der Glaskugel in Folge der grossen Volumsvergrösserung bei Bildung des Eises und des Kryohydrates zu verhindern. Dann war es unmöglich, Schwankungen im Betrage von $\frac{1}{2}^{\circ}$ C. in der Temperatur der Kältemischungen zu vermeiden. Auch wurde das Petroleum trotz des beigemengten Schwefelkohlenstoffes dickflüssig. Eine zu grosse Menge Schwefelkohlenstoff beizumischen, schien nicht räthlich, um die Empfindlichkeit der Flüssigkeit gegen Temperaturänderungen nicht zu steigern.

Eine Hauptfehlerquelle bestand endlich darin, dass unvermeidlich Luft zugleich mit dem Salze eingeführt wurde, die dann theilweise bei der Lösung entwich.

Bei einem Versuche mit KClO_3 befand sich das Niveau der Flüssigkeit nach Bildung des Kryohydrates um 5 Mm. ober der Marke, was einer Volumszunahme von ungefähr 0·094 CC. entspricht.

Das Volum der angewandten Eis- und Salzmengen berechnete sich zu 20·383 CC. Also beträgt die beobachtete Ausdehnung 0·46%. Übrigens war die Temperatur der Kältemischung bei Bildung des Kryohydrates um $0\cdot3^{\circ}$ C. höher.

Mit KNO_3 wurden zwei Versuche gemacht.

Bei dem ersten Versuche mit KNO_3 war nach Bildung des Kryohydrates der Stand der Flüssigkeit um 4 Mm. tiefer, entsprechend einer Volumsabnahme von 0·075 CC.

Das Volum von Salz und Eis betrug 17·14 CC. (ungefähr); also wurde eine Volumsverminderung von 0·44% beobachtet.

Bei dem zweiten Versuche mit KNO_3 stellte sich das Niveau der Flüssigkeit 2·5 Mm. tiefer ein, was einer Volumsverminderung von 0·047 CC. entspricht.

Das Gesamtvolum von Salz und Eis berechnete sich zu circa 20·83 CC.; es beträgt daher die beobachtete Volumsabnahme 0·23%.

Wenn auch die beobachteten Volumänderungen nicht bedeutend sind, und sich wohl der Fehlerhaftigkeit der Methode zuschreiben lassen, so schien es mir doch nicht erlaubt, eine Constanze des Volumens als Ergebniss dieser Versuche zu behaupten. Keinesfalls aber kann bei Bildung des Kryohydrates von KNO_3 und KClO_3 eine bedeutende Volumsänderung stattfinden; die Dichte des Kryohydrates kann sich nicht viel von der aus den Dichten seiner Bestandtheile berechneten unterscheiden.

Ich hoffte nun vielleicht durch Auftriebsbestimmungen mit der hydrostatischen Wage verlässlichere Resultate zu erhalten.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt.

An dem einen Wagebalken einer feinen Wage konnte ein Bechergläschen in geeigneter Weise aufgehängt werden.

In dem Bechergläschen liess ich eine gewogene Wassermenge gefrieren und gab die der Kryohydratzusammensetzung entsprechende Menge Salzes dazu. Darauf hängte ich das Bechergläschen an dem Wagebalken auf, tauchte es ganz in Terpentinöl, das ich durch Umgeben mit Kältemischung auf eine genügend tiefe, möglichst constante Temperatur abzukühlen versuchte, und stellte die Wage ins Gleichgewicht.

Dann bewirkte ich die Bildung des Kryohydrates und wog neuerdings in derselben Flüssigkeit.

War die Temperatur des Terpentinöls und des Inhaltes des Bechergläschen in beiden Fällen dieselbe, so musste nun das Gleichgewicht der Wage bei derselben Belastung stattfinden, wenn das Kryohydrat dasselbe Volum besitzt, wie seine Bestandtheile.

Diese Methode zeigte sich noch unverlässlicher und ungenauer als die frühere, und zwar besonders desshalb, weil die Wägungen zu sehr durch Temperaturschwankungen beeinflusst wurden.

Es war nämlich nicht möglich, bei Wägung der getrennten Bestandtheile und der des Kryohydrates genau dieselbe Temperatur des Terpentinöls herzustellen, noch auch in der ganzen Flüssigkeit eine gleichmässige Temperatur zu erreichen.

Es zeigte sich, dass die Temperatur der oberen Schichten gegen die der unteren mitunter um 1° C. differirte.

Versuch mit KClO_3 .

Belastung bei Wägung der getrennten Bestandtheile

in Terpentinöl	<u>60·54 Grm.</u>
----------------	-------------------

Temperatur des Terpentinöls	<u>—13° C.</u>
-----------------------------	----------------

Belastung bei Wägung des Kryohydrates	<u>60·38 Grm.</u>
Temperatur	<u>—17·5° C.</u>

Eine zweite Wägung bei —12° C. ergab	<u>60·57 Grm.</u>
--------------------------------------	-------------------

Durch Interpolation ergibt sich als Belastung bei	
---	--

Wägung des Kryohydrates bei —13° C.	<u>60·53 Grm.</u>
-------------------------------------	-------------------

Also eine Differenz der Auftriebe von	<u>0·01</u>
---------------------------------------	-------------

Es wurden ferner zwei Versuche mit KCl ausgeführt.

I. Versuch.

Belastung bei Wägung der getrennten Bestandtheile in Terpentinöl:

Temperatur —17·5° C.,	<u>69·85 Grm.</u>
-----------------------	-------------------

Belastung bei Wägung des Kryohydrates:

Temperatur .	<u>—16·0° C.,</u>	<u>70·32 Grm.</u>
	<u>—11·0° C.,</u>	<u>70·65</u>

Daher bei Temperatur —17·5° C.,	<u>70·25</u>
---------------------------------	--------------

Differenz der Auftriebe .	<u>0·40 Grm.</u>
---------------------------	------------------

II. Versuch.

Belastung bei getrennten Bestandtheilen:

Temperatur —16·5° C.,	<u>64·38 Grm.</u>
-----------------------	-------------------

Belastung bei Kryohydrat:

Temperatur —16·5 C.,	<u>64·74 Grm.</u>
----------------------	-------------------

Differenz	<u>0·36</u>
-----------	-------------

Wenn auch die nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben können, so scheint mir doch daraus mit Bestimmtheit hervorzugehen, dass das Volumen des Kryohydrates von KCl kleiner ist als das Gesamtvolumen seiner Bestandtheile.

Die bisherigen Methoden gewährten den Vortheil, dass man dabei von der Kenntniss der specifischen Gewichte der Bestandtheile ganz unabhängig war und ferner davon, ob sich das Kryohydrat rein bildete.

Bei den directen Bestimmungen der specifischen Gewichte der Kryohydrate war hingegen eine reine Bildung derselben erforderlich. Ferner bedurfte man, um die specifischen Gewichte nach der früher angegebenen Formel berechnen zu können, der genauen Kenntniss der specifischen Gewichte der betreffenden Salze und des Eises.

Die Bestimmungen der specifischen Gewichte der Kryohydrate geschah in der Weise, dass man eine Flüssigkeit herstellte, in der das Kryohydrat gerade schwiebte. Dann hatten natürlich Flüssigkeit und Kryohydrat dieselbe Dichte, die durch eine aräometrische Bestimmung ermittelt wurde.

Die Flüssigkeit wurde aus Petroleum und Schwefelkohlenstoff hergestellt; sie wurde beim Versuche natürlich unter die Temperatur des Verflüssigungspunktes des zu untersuchenden Kryohydrates abgekühlt.

Die Genauigkeit der nach dieser Methode gemachten Bestimmungen kann natürlich nicht besonders gross sein.

Die angewandten Aräometer gaben direct halbe Einheiten der zweiten Decimale, so dass es nicht möglich war, die dritte Decimale genau zu bestimmen.

Die Flüssigkeit ändert während der aräometrischen Messung ihre Temperatur, also ihre Dichte.

Die Dichte des Kryohydrates wird in der Regel von der Flüssigkeit ein wenig abweichen.

Endlich enthält das Kryohydrat Luft mechanisch eingeschlossen und bildet sich möglicherweise nicht ganz rein.

Bei Berechnung des specifischen Gewichtes nach der früher gegebenen Formel war ich auf die in Hofmann's Tabelle

angegebenen Zahlen für die Dichten der Salze angewiesen, über deren Verlässlichkeit nichts bekannt ist.

Für das specifische Gewicht des Eises bei 0° C. endlich lagen drei verschiedene Bestimmungen vor, nämlich:

$$\begin{array}{ll} 0 \cdot 908 & \text{nach Kopp} \\ 0 \cdot 918 & \text{Brunner,} \\ 0 \cdot 9167 & \text{Bunsen.} \end{array}$$

Brunner bestimmte den linearen Ausdehnungscoefficienten des Eises für 1° C. zu 0·0000375; wonach der cubische Ausdehnungscoefficient sich zu

$$\underline{0 \cdot 0001125}$$

berechnet.

Meinen Berechnungen legte ich den Werth von Bunsen zu Grunde.

Nach dieser Methode ergab sich für das specifische Gewicht des Kryohydrates von NaCl

$$s = 1 \cdot 102, \quad \text{Temperatur der Flüssigkeit} -25^{\circ} \text{ C.}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Specifisches Gewicht von NaCl} & s_1 = 2 \cdot 16, \\ \text{des Eises bei} -25^{\circ} \text{ C..} & s_2 = 0 \cdot 919. \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Das Kryhydrat besteht aus} 30 \cdot 952 \text{ Theilen NaCl} & \\ \text{und} \quad 100 & \text{Eis;} \\ \text{daher berechnetes specifisches Gewicht} & s' = 1 \cdot 064. \end{array}$$

Das specifische Gewicht des Kryohydrates von NaCl ist also entschieden grösser, als es sich unter der Annahme berechnet, dass dasselbe ein Gemenge von Salz und Eis sei. Dasselbe zeigte sich auch bei dem Kryhydrat von KCl.

Nun ist aber bekannt, dass NaCl ein intermediäres Hydrat bildet, das sich aus einer bei 0° C. gesättigten Lösung durch Abkühlen auf -5° C. sehr leicht darstellen lässt.

Auf gleiche Weise gelang es mir auch bei KCl die Bildung eines intermediären Hydrates nachzuweisen.

Wie schon erwähnt, sind die Kryohydrate jener Salze, die intermediäre Hydrate bilden, wahrscheinlich als aus Eis und diesen Hydraten bestehend aufzufassen — also gewissermassen als Kryohydrate dieser intermediären Hydrate.

Durch diese Annahme wird auch der Widerspruch beseitigt, der durch die Abweichung der beobachteten von den berechneten spezifischen Gewichten der Kryohydrate von NaCl und KCl gegen die Ansicht sich zu ergeben scheint, dass die Kryohydrate Gemenge seien.

Für das spezifische Gewicht des Kryohydrates von KNO_3 ergab sich:

$$s = 0.975, \text{ Temperatur der Flüssigkeit } -5^\circ \text{ C.}$$

Dasselbe besteht aus 12.581 Theilen KNO_3
und 100 Eis.

Spezifisches Gewicht des Salzes.	$c_1 = 2.087,$
Eises bei -5° C.	$c_2 = 0.917$

Berechnetes spezifisches Gewicht	$s' = 0.978.$
----------------------------------	---------------

Das spezifische Gewicht des Kryohydrates von KClO_3 wurde bestimmt zu

$$s = 0.932, \text{ Temperatur der Flüssigkeit } -6^\circ \text{ C.}$$

Dasselbe besteht aus 3.0656 Theilen KClO_3
und 100 Eis.

Spezifisches Gewicht des Salzes	$c_1 = 2.35,$
Eises bei -6° C.	$c_2 = 0.917.$

Berechnetes spezifisches Gewicht	$s' = 0.934.$
----------------------------------	---------------

Eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Kryohydrates von NH_4Cl ergab

$$s = 0.999, \text{ Temperatur der Flüssigkeit } -20^\circ \text{ C.}$$

Das Kryohydrat enthält 23.9695 Theile Salz
auf 100 Eis.

Spezifisches Gewicht des Salzes	$c_1 = 1.53,$
Eises bei 20° C.	$c_2 = 0.9188.$

Berechnetes spezifisches Gewicht	$s' = 0.996.$
----------------------------------	---------------

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten specifischen Gewichten bei den Kryohydraten der letzten drei Salze eine ganz gute.

Wir glauben uns zum Schlusse zur Behauptung berechtigt, dass, wenn auch die aus den angeführten Versuchen erhaltenen Resultate keinen sicheren positiven Beweis für die Richtigkeit der Annahme ergeben, dass die Kryohydrate Gemenge seien, — sie dennoch im Vereine mit den erwähnten theoretischen Erwägungen geeignet sind, dieser Annahme einen grossen Grad von Wahrscheinlichkeit zu verleihen.
